

- (19) Japanese Patent Office
(12) Official Gazette (A)
(11) Publication Number: Sho 62-194606
(43) Date of Publication: August 27, 1987
(51) Int. Cl. H01G 4/18

~~Request for Examination: Not yet submitted~~

Number of Invention: 1 (5 pages)

- (21) Application Number: Sho 61-36396
(22) Date of Filing: February 20, 1986
(71) Applicant: Unitika, LTD.
[Translation of Address Omitted]
(72) Inventors: Yasumitsu WATANABE
Kazutaka OKA
Mitsuhiro YAMASHITA
Hirokazu YAMAMOTO
Masakazu KITANO
[Translation of Address Omitted]

- (54) [Title] Thin-Film Dielectric Material

[Page 23 left col. lines 5 - 11]

2. Claim

A thin-film dielectric material for capacitor comprising a conductive metal layer as a lower electrode, an organic polymer thin-film layer, a thin-film dielectric layer, an organic polymer thin-film layer and a conductive metal layer as an upper electrode laminated in this order on at least one surface of an organic polymer film as a support substrate.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-194606

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 G 4/18

識別記号

庁内整理番号

F-6751-5E

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜誘電体材料

⑯ 特 願 昭61-36398

⑰ 出 願 昭61(1986)2月20日

⑱ 発 明 者	渡 辺	康 光	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑱ 発 明 者	岡	和 貴	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑱ 発 明 者	山 下	満 弘	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑱ 発 明 者	山 本	博 一	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑱ 発 明 者	北 野	正 和	宇治市宇治小桜23番地	ユニチカ株式会社中央研究所内
⑱ 出 願 人	ユニチカ株式会社		尼崎市東本町1丁目50番地	

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜誘電体材料

2. 特許請求の範囲

有機高分子フィルムを支持体基板とし、その少なくとも一方の面に、下部電極としての導電性金属層、有機高分子誘電層、薄膜誘電体層、有機高分子誘電層及び上部電極としての導電性金属層を順次積層してなるコンデンサ用薄膜誘電体材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フィルムコンデンサの構成に関するものであり、フィルムコンデンサの小型・軽量化及び高性能化を目的とする。

(従来の技術) (発明が解決しようとする問題点)

機器の小型・軽量化志向、高集積回路の採用による電子回路の高密度化あるいは自動挿入の普及などに伴い電子部品に対する小型化の要請がますます

強くようになってきている。その中においてフィルムコンデンサも同様に小型化へと種々の開発が試みられている。コンデンサの静電容量は、誘電体の誘電率と電極面積に比例し厚さに反比例する。

したがって従来のフィルムコンデンサの小型化をはかる場合には、誘電体材料として使用するフィルムの誘電率を大きくするか又は厚さを薄くすることにより単位電極面積当たりの静電容量を大きくすることが要求される。

一般にフィルムコンデンサの誘電体材料としては、ポリエチレンテフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネートなどからなる高分子フィルムが使用されている。これらの高分子フィルムの厚さは4~6μmが普通であるが、近年市場要請により、2~3μmの厚さのポリエチレンテフタレートのフィルムも製品化されている。しかしながら2~3μmの厚さのフィルムを工業的規模で生産する場合、そのフィルムの薄さからくる多くの技術的問題点がでてくる。たとえば、しわの発生を防止しつつ厚み精度の高いフ

フィルムを歩留りよく製造するには、原料ポリマーの精製、溶融成型、加熱延伸、製造ラインの建屋内雰囲気あるいは、その防塵などに高度の管理が必要となる。したがって厚さが薄いフィルムを安価に量産するのは、非常に難しく、そのため工業的には、フィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ 程度が限界と考えられている。

フィルムコンデンサの小型・軽量化の手段として、特開昭59-127828号には、耐熱性プラスチックフィルム上の両面側に、互いに異なる電極を張りて蒸着金属電極を形成し、一方の面には熱硬化性樹脂層、他方の面には、熱硬化性可塑性樹脂層を形成し、これら構成層小単位を積層したチップ状フィルムコンデンサが提案されている。このフィルムコンデンサの誘電体層は、耐熱性プラスチックフィルムと熱硬化性樹脂層および耐熱性熱可塑性樹脂層とであり、この両者が回路上並列結合された構成となっており、従来のフィルムコンデンサと比較すれば、静電容量が数倍になった。しかしながら新たに追加された誘電体層が有

機樹脂層が有するため大きな誘電率が期待できないので、フィルムコンデンサの小型・軽量化への要請に対しては、不十分なものとなっている。

また、ガラス基板上に、Aを下部電極として蒸着し、その上に薄膜誘電体層、さらにその上にAを上部電極として蒸着した薄膜誘電体材料が提案されている。

しかしこの薄膜誘電体材料の場合、薄膜誘電体の膜厚が $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ という薄膜であるためピンホールや網目状電位など電気的劣化部が発生し易く、電気絶縁抵抗が小さいという欠点があった。

また上部電極は、膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 程度のアルミニウムの蒸着膜であるので局部的絶縁破壊に際し、上部電極が瞬時に周辺部のみ飛散しコンデンサとしての機能を保持する自己回復作用を有しており、この効果を使って薄膜誘電体を形成した初期の絶縁抵抗の悪さをある程度改良することが可能である。反面実際のコンデンサ性能としては、電圧印加時において直流漏れ電流が大きく、誘電損失が大きいという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記の薄膜誘電体材料の欠点を解消するために、鋭意研究を進めた結果、薄膜誘電体層の両側に、有機高分子薄膜層を設けることにより、電気絶縁抵抗、電気絶縁耐力が大きく改良されることを見出し、歩留り率の向上を果たし、本発明に到達したのである。以下に、第1図を参照して、本発明を具体的に説明する。すなわち本発明は有機高分子フィルムを支持体基板(1)とし、その少なくとも一方の面に下部電極としての導電性金属層(2)、有機高分子薄膜層(3)、薄膜誘電体層(4)有機高分子薄膜層(5)及び上部電極としての導電性金属層(6)を順次積層してなるコンデンサ用薄膜誘電体材料である。

薄膜誘電体層は、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化珪素などがあげられ、その膜厚は、 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であり、形成法としては、塗布法、コート法、気相成長法等がある。ただし膜厚が $0.3\mu\text{m}$ 以下では、十分な電気絶縁抵抗が得られず膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上では、膜自身の亀裂を生じ、歩留り率の

低下を招く。気相生長法には、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、CVD法等がある。有機高分子薄膜層は、 $1\text{K}\Omega$ で測定した誘電正接が 1% 以下であり、膜厚 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ の範囲である熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および両者の混合物である。ただし膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下では、十分な電気絶縁抵抗が得られず、膜厚が $0.7\mu\text{m}$ 以上では、断面種あたり、大きな静電容量が得られないので実用的ではない。たとえば、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル等があげられ、熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等があげられる。薄膜誘電体層の両側をさきこむ有機高分子薄膜層の組み合わせは、同じ樹脂でも、異なる樹脂でもどちらでもよく、特に制限されることはない。有機高分子薄膜は、パーコート法、印刷法等あるいは真空装置を用いた気相生長法により形成され

る。この有機高分子薄膜層を下部電極として金属化フィルム層の上に形成することにより、薄膜誘電体層と、下部電極との付着強度を大きく増加させ、歩留り率の向上を果し、電気絶縁抵抗が大きく改良された。下部電極としての金属化フィルム上に、直接、薄膜誘電体を形成した場合、付着力の大きいものが得られず、水分の影響によって下部電極からの剥離が起こる。また薄膜誘電体層自身が、低温プラズマで形成された場合、薄膜誘電体の物理的、化学的な歪のため部分的に、亀裂を生ずることがある。しかしながら、下部電極としての金属化フィルム層と、薄膜誘電体層との間に、有機高分子薄膜層を形成することにより、両者の付着力を一挙に増加することが可能となった。さらに薄膜誘電体層の両側に有機高分子薄膜層を形成することにより、有機高分子薄膜層が、一種の衝撃吸収層の役割を果たすため、薄膜誘電体層の亀裂発生を抑えることが可能となった。また薄膜誘電体層の電氣的弱点部を補強する絶縁層としても働き、電気絶縁抵抗、電気絶縁耐力の増加お

よび歩留り率の向上を果した。

よって本発明によって得られた薄膜誘電体材料は、従来のフィルムコンデンサの数倍の静電容量が得られ、金属化フィルムコンデンサの小型化を可能ならしめることは、明らかである。

(実施例)

以下に実施例を示して本発明を第1図を参照して具体的に説明する。

実施例1～7

支持体基板(1)として、フィルム厚12 μ mのポリエステルフィルムを用い、これをアセトン中で超音波洗浄を行った後、ボンバード処理(流量比:Ar:O₂=10:3、真空度:4 $\times 10^{-4}$ Torr)を行った。下部電極(2)は、Aをポリエステルフィルム基板上に真空蒸着を行った。その上に、有機高分子薄膜層を形成するため、フエノキシ樹脂(PKHH,ユニオンカーバイド)(実施例1)、ポリエステル(バイロン200,東洋紡)(実施例2)、ポリカーボネート(S2000P,三菱瓦斯化学)(実施例3)、ポリメチルメタクリレート(試薬グ

レード石津製薬)(実施例4)、ポリスチレン(GP-1,電気化学)(実施例5)、ポリウレタン樹脂(クリスボンNT-150,大日本インキ化学工業)(実施例6)、ポリアリレート(U-ポリマー,ユニチカ)(実施例7)、を10%(重量%)に希釈したものを、バーコート法により、0.3 μ mの有機高分子薄膜層(3)を形成した。ついでこの有機高分子薄膜層の上に、硫化亜鉛薄膜誘電体層(4)を非蒸着部分を形成するためのマスクを行い、RFイオンブレーティング法により形成した。すなわちアルゴンをベルジャー内に導入し、真空度7 $\times 10^{-4}$ Torrに保ち、電圧2KV、周波数13.56MHzの高周波電界を100W印加しながら、電子銃により、硫化亜鉛蒸発母材を加熱蒸発させ、0.5 μ m形成した。ただし蒸発母材は、純度99.99%の微粉末をプレス成型し、800℃で6時間真空焼結を行ったものを用いた。

さらに薄膜誘電体層の上に、有機高分子薄膜層(5)を、前述の有機高分子薄膜層(3)と、同様の方法で作成した。その有機高分子薄膜層の上に非蒸着

部分を形成するため、マスクを行い、上部電極(6)としてAを真空蒸着した。得られた薄膜コンデンサの静電容量(1kHzで測定)、電気絶縁抵抗(30Vで測定)および歩留り率を測定した。その結果を表1に示す。ただし比較例1として誘電体層が、硫化亜鉛単体のもの、比較例2として、誘電体層が、ポリエステル樹脂を2回コートしたものも付記した。歩留り率は、サンプル100点を作成し、その内で電気絶縁抵抗が5 $\times 10^9\Omega$ 以上のものを百分率で表したものである。表1より明らかに、有機高分子薄膜層を形成することにより、電気絶縁抵抗の2桁以上の増加、および歩留り率の大幅な増加が可能となったのである。

表

	有機高分子 薄 膜 層	静 電 容 (nF)	誘 正 電 接 (%)	電 氣 絶 縁 抵 抗 $10^9 \Omega$	歩 留 り 率 (%)
比較例 1	なし	20.9	1.25	1	62
比較例 2	ポリエステル	4.1	0.80	9	73
実施例 1	フエノキシ樹脂	9.9	0.63	400	100
実施例 2	ポリエステル	9.3	0.43	600	100
実施例 3	ポリオキシエーテル	9.4	0.42	600	100
実施例 4	ポリメチルメタ アクリレート	9.3	0.61	400	100
実施例 5	ポリスチレン	8.4	0.76	400	100
実施例 6	ポリオキシ樹脂	9.7	0.69	200	100
実施例 7	ポリアリレート	9.5	0.49	600	100

表 2

	有機高分子 薄 膜 層	静 電 容 (nF)	誘 正 電 接 (%)	電 氣 絶 縁 抵 抗 $10^9 \Omega$	歩 留 り 率 (%)
比較例 3	なし	21.5	1.46	1	55
比較例 4	ポリエステル	4.1	0.80	9	73
実施例 8	フエノキシ樹脂	10.3	0.88	200	100
実施例 9	ポリエステル	10.4	0.71	200	100
実施例 10	ポリオキシエーテル	10.6	0.72	300	100
実施例 11	ポリメチルメタ アクリレート	10.8	0.81	320	100
実施例 12	ポリスチレン	10.1	0.85	200	100
実施例 13	ポリオキシ樹脂	10.9	0.71	200	100
実施例 14	ポリアリレート	10.7	0.61	200	100

実施例 8 ～ 14

実施例 1 ～ 7 と同様の樹脂を用い、有機高分子薄膜層 (4)、酸化鉛薄膜誘電体層 (4) および有機高分子薄膜層 (4) を順次積層した。

ただし、蒸発母材は、純度 99.99% の微粉末をプレス成型し、6 時間真空焼結を行ったものを用いた。形成法は、実施例 1 ～ 10 と同様である。ただし比較例 3 として誘電体層が、酸化鉛単体のもの、比較例 4 として、誘電体層が、ポリエステル樹脂単体のものも付記した表 2 から明らかなように、有機高分子薄膜層を形成することにより、電気絶縁抵抗の 2 桁以上の増加および歩留り率の大幅な増加が可能となったのである。

実施例 15 ～ 21

実施例 1 ～ 7 と同様の樹脂を用い、有機高分子薄膜層 (4)、酸化珪素薄膜誘電体層 (4)、および有機高分子薄膜層 (4) を順次積層した。

ただし蒸発母材は、純度 99.99% の微粉末をプレス成型し、800 °C で 6 時間真空焼結を行ったものを用いた。形成法は、実施例 1 ～ 7 と同様である。ただし、比較例 5 として、誘電体層が、酸化珪素単体のもの、比較例 6 として、誘電体層が、ポリエステル樹脂単体のものも付記した。表 3 から明らかなように、有機高分子薄膜層を形成することにより、電気絶縁抵抗の 2 桁以上の増加および歩留り率の大幅な増加が可能となったのである。

表 3

	有機高分子 薄 膜 層	静 電 容 (nF)	誘 電 係 正 (X)	電気絶縁 抵抗 $10^8 \Omega$	歩留 り率 (%)
比較例5	なし	15.1	1.11	1	62
比較例6	ポリエステル	4.1	0.80	9	73
実施例15	フエノキシ樹脂	7.4	0.74	200	100
実施例16	ポリエステル	7.3	0.75	320	100
実施例17	ポリイミド	7.2	0.79	320	100
実施例18	ポリメチルメタ クリレート	7.2	0.73	320	100
実施例19	ポリスチレン	7.1	0.75	220	100
実施例20	ポリビニル樹脂	7.9	0.78	160	100
実施例21	ポリアリレート	7.4	0.61	320	100

(発明の効果)

本発明によれば、次の効果を得ることができる。

- (1) 従来の金属化フィルムコンデンサと比較して、大幅に小型化することができる。
- (2) 従来の薄膜コンデンサと比較しても電気絶縁抵抗の大きい、誘電正接の小さなコンデンサを製造できる。

有機高分子薄膜層を形成することにより、物理的に不安定である薄膜誘電体を安定なものとして

誘電正接の減少、電気絶縁抵抗、歩留り率の向上を果たした。本発明により、製造された薄膜誘電体材料は、従来のフィルムコンデンサの誘電体材料である金属化フィルムに比べて製造加工工程上の取扱いが、ほとんど変わらず、コンデンサ用の全く新規な優れた薄膜誘電体材料が提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のコンデンサ用薄膜誘電体材料を模式的に示したものである。

- 1： 有機高分子フィルム基板
- 2： 下部電極

- 3： 有機高分子薄膜層
- 4： 薄膜誘電体層
- 5： 有機高分子薄膜層
- 6： 上部電極

特許出願人 ユニチ力株式会社

第1図

